

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

2 401 915

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 78 25092**

(54) Procédé pour la préparation de pyrazolanthrones portant un substituant sur la position 3.

(61) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 07 D 231/54.

(22) Date de dépôt ..... 30 août 1978, à 16 h 19 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demandes de brevets déposées en Suisse le 2 septembre 1977,  
n. 10.735/77 et le 24 janvier 1978, n. 737/78 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. - «Listes» n. 13 du 30-3-1979.

(71) Déposant : Société dite : CIBA-GEIGY AG., résidant en Suisse.

(72) Invention de :

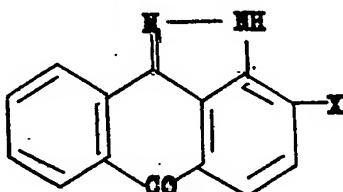
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : A. Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 9516-186-999  
SERIAL NUMBER: 10/578,809  
REFERENCE: B06

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de pyrazolanthenes portant un substituant sur la position 3, ayant la formule :

5

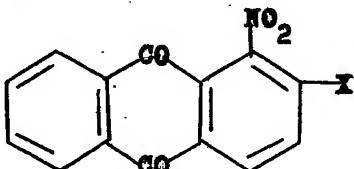


(1),

10 dans laquelle X est un groupe alkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxy C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou un groupe -COR où R est de l'hydrogène, un radical alkyle C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyle, alcoxy C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NH-alkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> dans lequel R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> indépendamment l'un de l'autre représentent chacun un reste alkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on fait réagir des 1-nitro-anthraquinones de formule :

15

20



(2),

dans laquelle X a les significations données sous la formule (1), dans des solvants dipolaires aprotiques, avec de l'hydrazine ou de l'hydrate d'hydrazine à la température ordinaire, ou légèrement supérieure, pour obtenir les pyrazolanthenes de formule (1) portant un substituant sur la position 3.

25

Comme substituant X dans les formules (1) et (2), on peut citer par exemple les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, méthoxy, éthoxy, propoxy, isopro-  
30 posoxy, butoxy, formyle, acétyle, propionyle, carboxy, méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, propoxycarbonyle, carbamyle, N-méthylcarbamyle, N-éthylcarbamyle, N,N-diméthylcarbamyle et N,N-diéthylcarbamyle .

35 Comme composés de départ de formule (2) on peut citer en particulier : la 1-nitro-2-méthylantraquinone, 1-nitro-2-éthylantraquinone et 1-nitro-2-carboxy-antraquinone.

Les solvants dipolaires aprotiques, utilisables conformément à la présente invention, sont par exemple : la N-méthyl-2-pyrrolidone, tétraméthylurée, sulfolane, hexaméthylphosphoryl-triamide, diméthylsulfoxyde, diméthylacétamide, diéthylacétamide,

40

acétonitrile, diméthylformamide, 3,3'-thiedipropionitrile et de plus également la pyridine.

La température de la réaction la plus avantageuse est déterminée en fonction des composés de départ et du solvant utilisés. Ainsi la réaction peut être effectuée dans beaucoup de cas à la température ordinaire. Pendant la réaction, la température du mélange réactionnel augmente en général depuis la température ambiante jusqu'à 30° - 40°C. On peut effectuer la réaction également au-dessus de la température ordinaire, (par exemple à 30°C) ou au-dessous de la température ordinaire (par exemple à 5° - 10°C). Comme zone de température avantageuse pour la réaction conforme à la présente invention, on peut considérer la plage de 0° à 100°C.

Une forme de réalisation préférée du procédé de la présente invention est caractérisée par le fait qu'on fait réagir la 1-nitro-2-méthylantraquinone, la 1-nitro-2-éthylantraquinone ou la 1-nitro-2-carboxy-antraquinone dans la N-méthyl-2-pyrrolidone, le sulfolane ou le diméthylsulfoxyde, avec de l'hydrate d'hydrazine pour obtenir la 3-méthylpyrazolanthrone, la 3-éthylpyrazolanthrone ou la 3-carboxypyrazolanthrone.

Selon le procédé conforme à la présente invention, il se forme vraisemblablement le composé intermédiaire, la 1-hydrazino-antraquinone substituée en position 2, correspondante, qui réagit immédiatement par cyclisation en donnant la pyrazolanthrone.

Les pyrazolanthrones substitués sur la position 3 ayant la formule (1) sont des produits intermédiaires importants pour la préparation de colorants pour cuves précieux, des pigments et des colorants dispersés.

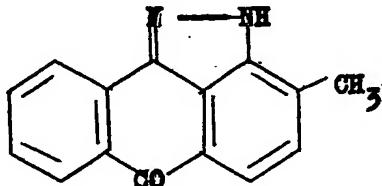
La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après dans lesquels les parties sont exprimées en poids.

#### Exemple 1

16,0 parties de 1-nitro-2-méthylantraquinone sont mises en suspension dans 140 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. La suspension est chauffée à 85°C, et à cette température, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 20 minutes, une solution de 3,2 parties d'hydrate d'hydrazine dans 40 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite le mélange réactionnel est agité encore

5 minutes, puis refroidi à la température ordinaire et filtré. Le résidu de filtration est la matière de départ qui n'a pas réagi (3 parties). On ajoute de l'eau au filtrat et on filtre. Le résidu est lavé à neutralité avec de l'eau. Le tourteau est  
 5 la 3-méthyl-pyrazolanthrone de formule :

10



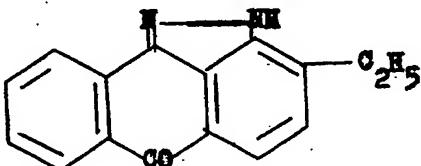
(3)

obtenu : 12 parties.

Exemple 2

10 parties de 1-nitro-2-éthylantraquinone sont mises  
 15 en suspension dans 50 parties de sulfolane à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 55°C, et à cette température on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de sulfolane. Ensuite on agite encore pendant 10 minutes et on ajoute  
 20 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 9 parties de 3-éthylpyrazolanthrone de formule :

25



(4)

Exemple 3

10 parties de 1-nitro-2-éthylantraquinone sont mises  
 30 en suspension dans 50 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 60°C et à cette température, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes, puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,5 parties de 3-éthylpyrazolanthrone de formule (4).

Exemple 4

10 parties de 1-nitro-2-éthylanthraquinone sont mises en suspension dans 60 parties de sulfolane à la température ordinaire. A cette suspension, on ajoute goutte à goutte, en 5 l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de sulfolane. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes et on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,5 parties de 3-éthylpyrazelanthrone de formule (4).

10

Exemple 5

10 parties de 1-nitro-2-éthylanthraquinone sont mises en suspension dans 60 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone à la température ordinaire. A cette suspension on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dis- 15 sous dans 20 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite on agite encore pendant 10 minutes, puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,2 parties de 3-éthylpyrazelanthrone de formule (4).

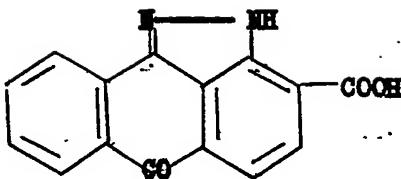
20

Exemple 6

10 parties de 1-nitro-2-éthylanthraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de diméthylsulfoxyde à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 55° - 60°C et à cette température on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 25 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 200 parties de diméthylsulfoxyde. Le mélange réactionnel est encore agité pendant 10 minutes, puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 9 parties de 3-éthylpyrazolan- 30 throne de formule (4).

Exemple 7

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de sulfolane à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 55°C et à cette 35 température on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de sulfolane. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 9 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule :



(5)

5

Exemple 8

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de N-méthyl-2-pyrrolidene à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 60°C et à  
 10 cette température, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau.  
 15 On obtient 8,5 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule (5).

Exemple 9

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 60 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone à la température ordinaire. A cette suspension, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,4 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule (5).

Exemple 10

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 60 parties de sulfolane à la température ordinaire. A cette suspension on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de sulfolane. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,6 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule (5).

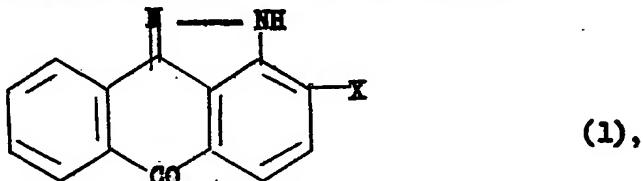
Exemple 11

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de diméthylsulfoxyde à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 55° - 60°C et à

cette température, on ajoute, goutte à goutte, en l'espace de  
2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 par-  
ties de diméthylsulfoxyde. Ensuite, on agite le mélange réac-  
tionnel pendant encore 10 minutes, puis on ajoute 200 parties  
5 d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à  
neutralité avec de l'eau. On obtient 9 parties de 3-carboxypyra-  
zolanthrone de formule (5) .

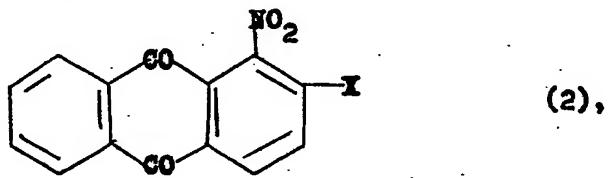
REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de pyrazolanthrones portant un substituant en position 3 et ayant la formule :



10 dans laquelle X est un groupe alkyle  $C_1-C_6$ , alcoxy  $C_1-C_6$  ou un groupe  $-COR$ , dans lequel R est de l'hydrogène, un radical alkyle  $C_1-C_4$ , hydroxyle, alcoxy  $C_1-C_6$ ,  $-NH_2$ ,  $-NH$ -alkyle  $C_1-C_6$  ou  $-NR_1R_2$ , dans ce dernier,  $R_1$  et  $R_2$  indépendamment l'un de l'autre représentent chacun un reste alkyle  $C_1-C_6$ , ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on fait réagir des 1-nitro-

15 anthraquinones de formule :



25 dans laquelle X a la signification donnée sous la formule (1), dans des solvants dipolaires aprotiques, avec de l'hydrazine ou de l'hydrate d'hydrazine à la température ordinaire, ou légèrement supérieure, pour obtenir les pyrazolanthrones de formule (1) portant un substituant sur la position 3.

30 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on fait réagir la 1-nitro-2-méthylantraquinone, la 1-nitro-2-éthylantraquinone ou la 1-nitro-2-carboxy-antraquinone, dans la N-méthyl-2-pyrrolidone, le sulfolane ou le diméthylsulfoxyde, avec de l'hydrate d'hydrazine pour obtenir la 3-méthylpyrazolanthrone, la 3-éthylpyrazolanthrone ou la 3-carboxypyrazolanthrone.

35 3. Les pyrazolanthrones portant un substituant en position 3, obtenues selon le procédé décrit dans les revendications 1 et 2.

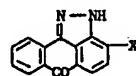
4. Utilisation des pyrazolanthrones portant un substituant sur la position 3, obtenues selon le procédé décrit dans les revendications 1 et 2, pour la préparation de colorants pour cuve, de pigments et de colorants dispersés.

(12) UK Patent Application (19) GB (11) 2 003 477 A

(21) Application No 7835369  
(22) Date of filing 1 Sep 1978  
(23) Claims filed 1 Sept 1978  
(30) Priority data  
(31) 10735/77  
737/78  
(32) 2 Sep 1977  
24 Jan 1978  
(33) Switzerland (CH)  
(43) Application published  
14 Mar 1979  
(51) INT CL<sup>2</sup>  
C07D 231/54  
(52) Domestic classification  
C2C 1405 213 247 250 252  
25Y 305 30Y 351 352 366  
367 368 387 625 628 678  
760 TY  
(56) Documents cited  
None  
(58) Field of search  
C2C  
(71) Applicant  
Ciba-Geigy AG,  
4002 Basle,  
Switzerland,  
(72) Inventor  
Anthanassios Tzikas  
(74) Agent  
Messrs. J.A. Kemp and  
Co.

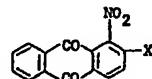
(54) Process for the production of  
3-substituted pyrazolanthrones

(67) A process for the production of  
3-substituted pyrazolanthrones of the  
formula



(1)

wherein X is C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy or a group -COR, in which R is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, hydroxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy, -NH<sub>2</sub>, -NH-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl or -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, each independently of the other, are C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, which comprises reacting 1-nitroanthraquinones of the formula



(2)

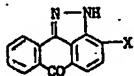
wherein X is as defined in formula (1), in aprotic dipolar solvents, with hydrazine or hydrazine hydride, at normal or slightly elevated temperature, to give 3-substituted pyrazolanthrones of the formula (1), which are dyestuff intermediates

GB 2 003 477 A

## SPECIFICATION

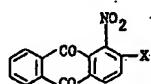
## Process for the production of 3-substituted pyrazolanthrone

5 The present invention relates to a process for the production of 3-substituted pyrazolanthrone of the formula



(1)

10 wherein X is  $C_1-C_6$ alkyl,  $C_1-C_6$ alkoxy or a group -COR, 15 in which R is hydrogen,  $C_1-C_6$ alkyl, hydroxyl,  $C_1-C_6$ alkoxy,  $-NH_2$ ,  $-NH-C_1-C_6$ alkyl or  $-NR_1R_2$ , in which  $R_1$  and  $R_2$ , each independently of the other, are  $C_1-C_6$ alkyl, which comprises reacting 1-nitroanthraquinones of the formula



(2)

20 25 wherein X is as defined in formula (1), in aprotic dipolar solvents, with hydrazine or hydrazine hydrate, at normal or slightly elevated temperature, to give 3-substituted pyrazolanthrone of the formula (1).

30 The substituent X is formulae (1) and (2) can be for example: methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, hexyl, methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, carbamoyl, N-methylcarbamoyl, N-ethylcarbamol, 35 N,N-dimethylcarbamoyl and N,N-diethylcarbamoyl.

As starting compounds of the formula (2), there may be mentioned in particular: 1-nitro-2-methylnaphthalene-1,4-dione, 1-nitro-2-ethylnaphthalene-1,4-dione and 40 1-nitro-2-carboxyanthraquinone.

45 Examples of suitable aprotic dipolar solvents which may be used in the process of the invention are: N-methyl-2-pyrrolidone, tetramethylurea, sulfolane, hexamethylphosphoric triamide, dimethyl sulfoxide, dimethyl acetamide, diethyl acetamide, 50 acetonitrile, dimethyl formamide, 3,3'-thiodipropionitrile and also pyridine.

The most advantageous reaction temperature depends on the starting compound and the solvent employed. Thus the reaction can often be carried out at room temperature. During the reaction, the temperature of the reaction mixture generally rises to 30° to 40°C. The reaction can also be initiated above room temperature (e.g. at 30°C) or below it (e.g. at 5° to 10°C). The advantageous temperature range for the process of the invention is that between about 0° and 100°C.

A preferred embodiment of the process of the invention consists in reacting 1-nitro-2-methylnaphthalene-1,4-dione, 1-nitro-2-ethylnaphthalene-1,4-dione or 60 1-nitro-2-carboxyanthraquinone in N-methyl-2-pyrrolidone, sulfolane or dimethyl sulfoxide, with hydrazine hydrate, to give 3-methylpyrazolanthrone, 3-ethylpyrazolanthrone or 3-carboxy-

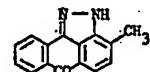
In the course of the process of the present invention, there is probably formed as intermediate the corresponding 2-substituted 1-hydrazinoanthraquinone, which is immediately 70 cyclised to the pyrazolanthrone.

The 3-substituted pyrazolanthrones of the formula (1) are important intermediates for the production of valuable vat dyes, pigments and disperse dyes.

The invention is illustrated by the following Examples in which the parts are by weight.

## Example 1

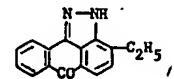
16 parts of 1-nitro-2-methylnaphthalene-1,4-dione are suspended in 140 parts of N-methyl-2-pyrrolidone. The suspension is heated to 85°C and, at this temperature, a solution of 3.2 parts of hydrazine hydrate in 40 parts of N-methyl-2-pyrrolidone are added dropwise in the course of 20 minutes. The reaction mixture is then stirred for 5 minutes, cooled to room temperature and filtered. The filter residue is non-reacted starting material (3 parts). Water is added to the filtrate, which is then filtered. The residue is washed neutral with water. Yield: 12 parts of 3-methylpyrazolanthrone of the formula



(3)

## Example 2

10 parts of 1-nitro-2-ethylnaphthalene-1,4-dione are suspended at room temperature in 50 parts of sulfolane. The suspension is heated to 55°C and, at this temperature, 4 parts of hydrazine, dissolved in 20 parts of 100 sulfolane, are added dropwise in the course of 2 hours. The reaction mixture is stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 9 parts of 105 3-ethylpyrazolanthrone of the formula



(4)

110

## Example 3

10 parts of 1-nitro-2-ethylnaphthalene-1,4-dione are suspended at room temperature in 50 parts of N-methyl-2-pyrrolidone. The suspension is heated to 115 60°C and, at this temperature, 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of N-methyl-2-pyrrolidone, are added dropwise in the course of 2 hours. The reaction mixture is stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts 120 of mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 8.5 parts of 3-ethylpyrazolanthrone of the formula (4).

10 parts of 1-nitro-2-ethylnaphthalene-1,4-dione are suspended at room temperature in 60 parts of sulfolane. 125 Then 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of sulfolane. Then 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of sulfolane, are added dropwise to this suspension in the course of 2 hours. The

reaction mixture is then stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 8.5 parts of 3-ethylpyrazolanthrone of the formula (4).

*Example 5*

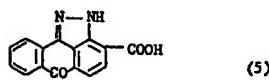
10 parts of 1-nitro-2-ethylantraquinone are suspended at room temperature in 60 parts of N-methyl-2-pyrrolidone. Then 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of N-methyl-2-pyrrolidone, are added dropwise to this suspension in the course of 2 hours. The reaction mixture is then stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 8.2 parts of 3-ethylpyrazolanthrone of the formula (4).

*Example 6*

10 parts of 1-nitro-2-ethylantraquinone are suspended at room temperature in 50 parts of dimethyl sulfoxide. The suspension is heated to 55°-60°C and, at this temperature, 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 200 parts of dimethyl sulfoxide, are added dropwise in the course of 2 hours. The reaction mixture is then stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 9 parts of 3-ethylpyrazolanthrone of the formula (4).

*Example 7*

10 parts of 1-nitro-2-carboxyantraquinone are suspended at room temperature in 50 parts of sulfolane. The suspension is heated to 55°C and, at this temperature, 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of sulfolane, are added dropwise in the course of 2 hours. The reaction mixture is stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 9 parts of 3-carboxypyrazolanthrone of the formula



*Example 8*

10 parts of 1-nitro-2-carboxyantraquinone are suspended at room temperature in 50 parts of N-methyl-2-pyrrolidone. The suspension is heated to 50°C and, at this temperature, 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of N-methyl-2-pyrrolidone, are added dropwise in the course of 2 hours. The reaction mixture is then stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 8.5 parts of 3-carboxypyrazolanthrone of the formula (5).

*Example 9*

10 parts of 1-nitro-2-carboxyantraquinone are suspended at room temperature in 60 parts of N-methyl-2-pyrrolidone. Then 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of N-methyl-2-pyrrolidone, are added dropwise to this suspension in the course of 2 hours. The reaction

addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water and dried. Yield 8.4 parts of 3-carboxypyrazolanthrone of the formula (5).

*70 Example 10*

10 parts of 1-nitro-2-carboxyantraquinone are suspended at room temperature in 60 parts of sulfolane. Then 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of sulfolane, are added dropwise to this suspension in the course of 2 hours. The reaction mixture is then stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 8.6 parts of 3-carboxypyrazolanthrone of the formula (5).

*Example 11*

10 parts of 1-nitro-2-carboxyantraquinone are suspended at room temperature in 50 parts of dimethyl sulfoxide. The suspension is heated to 55°-60°C and at this temperature 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of dimethyl sulfoxide, are added dropwise to this suspension in the course of 2 hours. The reaction mixture is then stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 9 parts of 3-carboxypyrazolanthrone of the formula (5).

**CLAIMS**

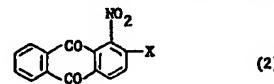
**95**

1. A process for the production of 3-substituted pyrazolanthrones of the formula



wherein X is C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy or a group -COR, in which R is hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>alkyl, hydroxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkoxy, -NH<sub>2</sub>, -NH-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl or -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, each independently of the other are C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alkyl, which comprises reacting 1-nitroanthraquinones of the formula

**110**



wherein X is as defined in formula (1), in aprotic dipolar solvents, with hydrazine or hydrazine hydride, at normal or slightly elevated temperature, to give 3-substituted pyrazolanthrones of the formula (1).

2. A process according to claim 1, wherein 115 1-nitro-2-methylantraquinone, 1-nitro-2-ethylantraquinone or 1-nitro-2-carboxyantraquinone is reacted in N-methyl-2-pyrrolidone, sulfolane or dimethyl sulfoxide, with hydrazine hydrate, to give 120 3-methylpyrazolanthrone, 3-ethylpyrazolanthrone or 3-carboxypyrazolanthrone.

3. The 3-substituted pyrazolanthrones obtained by the process according to claims 1 and 2.

4. A method of producing vat dyes, pigments

- 3-substituted pyrazolanthrone obtained by the process according to claims 1 and 2.
- 5. A process according to claim 1 or 2 which is carried out at a temperature of 0 to 100°C.
- 5 6. A process according to claim 1 substantially as hereinbefore described.

---

Printed for Her Majesty's Stationery Office, by Croydon Printing Company Limited, Croydon Surrey, 1978.  
Published by the Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY,  
from which copies may be obtained.